## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

56-045372

(43)Date of publication of application: 25.04.1981

(51)Int.CI.

B24C 11/00

(21)Application number: 54-116663

(71)Applicant: DOWA TEPPUN KOGYO KK

(22)Date of filing:

13.09.1979

(72)Inventor: OMORI SHIGERU

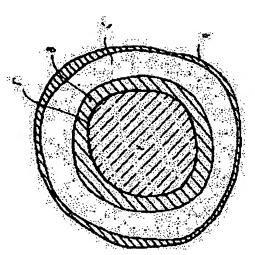
WATANABE MASAJI OBOSHI FUMIO

## (54) MATERIAL FOR BLAST AND SURFACE TREATMENT METHOD BY USE OF SAID MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a rust-proof coating on a tumbled material by a method wherein a collective body of independent coating layers is formed by coating iron or iron alloy as a core with zinc or zinc alloy through the intermediary of an iron-zinc alloy layer and the body thus formed is projected on the surface of the tumbled material.

CONSTITUTION: Iron particles of a prescribed particle size and a melted body of metal zinc are mixed in a required weight ration and made to react to each other at the temperature of 400W500° C and for 2W10min, for instance, and the product through the reaction is cooled and crushed. By this, independent particles formed of iron cores coated with zinc and/or iron-zinc alloy layers of phases  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\xi$ , and  $\eta$  are obtained. The particles thus obtained are projected, as a material for blast, on to the surface of iron or iron alloy, and on the surface thus coated is further projected the zinc coating for



the ground treatment of the coated surface when it is projected on to the surface of the material of metal system and the like before it is coated, or for the surface treatment when it is projected on to a soft material. Thereby a rust- proof layer is formed on the surface of the tumbled material and the beauty of the surface of the soft material can be maintained.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## BEST AVAILABLE COPY ⑬日本国特許庁(JP)

① 特 許 出 願 公 告

報(B2) 昭59-9312 ⑫特 許 公

6)Int.Cl.3

B 24 C 11/00

識別記号

庁内整理番号

2040公告 昭和59年(1984) 3月1日

6682-3C

発明の数 4

(全9頁)

「ロブラスト用材料およびこの材料を使用した表面」 処理法

21)特 願 昭54—116663

22出 願 昭54(1979)9月13日

65公 開 昭56-45372

43昭56(1981) 4 月25日

者 大森 茂 72)発 明

. 岡山市築港新町2丁目23番24号

渡辺 正次 72)発 明

岡山市万倍49番地

明 者 大星 文夫 72)発

岡山市築港新町2丁目35番10号

願 人 同和鉄粉工業株式会社 创出

岡山市築港栄町7番地

四代 理 人 弁理士 和田 憲治

60参考文献

開 昭52-130429 (JP、A) 特

3130083 (U.S. A) 米国特許

英国特許 1041620 (GB, A)

#### **の特許請求の範囲**

- 1 鉄または鉄合金を核とし、この核の周囲に鉄 亜鉛合金層を介して亜鉛または亜鉛合金を被着し ト用材料。
- 2 鉄または鉄合金を核とし、この核の周囲に鉄 亜鉛合金層を介して亜鉛または亜鉛合金を被着し てなる独立した複層粒子の集合体からなるプラス ト用材料を、鉄または鉄合金の表面に投射すると 30 とを特徴とする鉄または鉄合金表面の亜鉛コーテ ング法。
- 3 鉄または鉄合金を核とし、この核の周囲に鉄 亜鉛合金層を介して亜鉛または亜鉛合金を被着し ト用材料を、塗装に供される金属系または非金属 系の物質の途装前の表面に投射することを特徴と

する被塗装面の下地処理法。

4 鉄または鉄合金を核とし、この核の周囲に鉄 亜鉛合金層を介して亜鉛または亜鉛合金を被着し てなる独立した複層粒子の集合体からなるプラス ト 用材料を、建材またはこれに類する軟質材料の 表面に投射することを特徴とする軟質材の表面処 理法。

2

#### 発明の詳細な説明

本発明は、従来の研掃材では奏し得なかつた作 10 用を供する新規なプラスト用材料に関する。詳し く言えば、鉄粒子の表面に亜鉛(実際には鉄亜鉛 合金相と亜鉛)を被覆してなる複層粒子の集合体 からなるプラスト用材料に係り、被研掃材に発錆 防止被覆を形成することができる等の従来材では 15 なし得なかつた作用を供するプラスト用材料に関 する。

金属または非金属の物質表面に各種の粒子を投 射するととにより、物質表面の清浄、錆落し、研 削、模様付け、つや出し、表面硬化等の処理(本 20 明細書ではこれらを総称してプラスト処理と呼ぶ) を施すことが広く実施されている。これらの処理 目的に応じ、また被処理物質の種類に応じて、と の投射粒子の種類も選択されているが、これらの 投射粒子としては、各種の金属粒子例えば鉄粒子 てなる独立した複層粒子の集合体からなるプラス 25 やアルミカットワイヤ等、または各種の非金属粒 子例えばサンドやガラスビーズ等が実用に供され ており、形状が一般的に言つて球状のものをショ ット材、角状のものをグリット材などと称された りしている。

本発明は、このようなプラスト処理に供するた めの新規な投射材料(本明細書ではプラスト用材 料と呼ぶ)を提供するものである。すなわち本発 明は、実質的に鉄からなる核と、この核の周囲に 形成された鉄亜鉛合金相を含む実質的に亜鉛から てなる独立した複層粒子の集合体からなるプラス 35 なる般とからなる複層粒子の集合体からなるプラ スト用材料を提供する。ことで、実質的に鉄から なる核とは、純鉄のほかに合金元素例えばC,N.

Si, Mn, Cr, Ni その他を添加したあるいは不 純物元素を含む通常の鉄合金からなる核を包含す ることを意味し、実質的に亜鉛からなるとは、純 亜鉛のほかに、若干の銅やアルミニウムを含む亜 鉛合金を包含することを意味する。説明の便宜上、 5 特別な場合を除き、鉄合金または亜鉛合金を含む 意味で鉄の核または亜鉛の殼と記述する。また、 鉄亜鉛合金相とは、鉄と亜鉛の固溶体例えばα相、 鉄と亜鉛の金属間化合物相例えば $\Gamma$ 相、 $\Gamma_1$ 相、 81 相、く相などを含む。一般的に言つて、本発 明のプラスト用材料の各々の独立した粒子は、鉄 粒子の周囲に内側からα相、Γ相、δ、相、ζ相、 μ相(亜鉛相)の順で被膜が形成されたものであ る。もちろん、これは代表的な例であつて、この 順序に沿わなかつたり、いづれかの相が欠如した り重複したりした被膜の粒子の場合もある。重要 なことは、核が鉄または鉄合金であり、殼部分が 鉄亜鉛合金または亜鉛もしくは亜鉛合金で形成さ れていることである。鉄核と亜鉛層との間に鉄亜 鉛合金相が介在することは、被膜の密着性を高め る上で有利であり、またこの粒子を投射した場合 にとの被膜の1部が被投射面の側に移行し、被投 射面に連続した被膜(亜鉛または鉄亜鉛合金の塗 膜)を形成させるのに有利な作用を供する。これ は最外層の金属亜鉛層よりも鉄亜鉛合金層の方が 硬度が高いことに基因するものと考えられる。

第1図は本発明に従う複層粒子の代表例を図解したもので、核部分はFe またはFe 合金からなり、この核の周囲に中心側から $\Gamma$ 相(Fe $_5$ 2 $_{121}$ )または $\Gamma_1$ 相(Fe $_3$ 2 $_{110}$ )、 $\delta_1$ 相(Fe $_{2}$ 1 $_{110}$ )、 $\delta_1$ 相(Fe $_{2}$ 1 $_{110}$ )、 $\delta_1$ 1相(Fe $_{3}$ 1 $_{110}$ )、 $\delta_1$ 1相(Fe $_{2}$ 1 $_{110}$ )、 $\delta_1$ 1年( $\delta_1$ 1年)、 $\delta_2$ 1年)の協体ののは、 $\delta_1$ 1年)の表もある。 $\delta_2$ 2年)の表は、まず亜鉛との固体である。 $\delta_2$ 3日本の関係を形成している場合もある。 $\delta_3$ 3日本の、代表的な実物の顕微鏡写真およびEPMAによる分析図は、後述の実施例において説明する。

この本発明による粒子はプラスト材として使用するものであるからその粒径(平均粒度)もこれに適するものに調整される。対象とする被投射面 40 の性質あるいは目的とする処理の種類によつても相違するが、一般的には16メンシュふるいを通過するような粒度のものとする。また、鉄と亜鉛の重量割合、これは各粒子個々については多少の

変動は避けられないが、粒子の集合体とした場合の総鉄量と総亜鉛量の割合は、鉄10~95%、亜鉛5~90%の多様な範囲とすることができ、使用目的に応じてこの範囲のうち最適なものを選択する。いづれにしても、本発明の複層粒子は、亜鉛または鉄亜鉛合金が核の鉄に対して陰極保護作用を供するので錆びない粒子となり、従来の鉄系粒子の如き変質の問題は生じない。

本発明のプラスト用材料の最も特徴的な使用の10 仕方は、鉄系材料例えば鋼板表面に亜鉛コーテングを施すことである。従来、亜鉛被覆鋼板は、溶融亜鉛めつき法例ればゼンジミア法の如く冷延鋼帯を連続的に溶融亜鉛めつきすることによつて大量生産されている。このような溶融亜鉛めのき法により亜鉛を覆をする場合、各法の利点を享受しながらそれなりの要求を満たしているが、加工品に対するめつをが困難であり、めつきを施すべき表面が既に機械要素や建物などの1部に組み込まれてしまつたもの、あるいは市販されてしまつた半製品素材などのような場合には、必要に応じてめつき処理することが実質上できない。

本発明は従来の鋼材表面への溶融亜鉛めつき法 または電気亜鉛めつき法等に代わる新しい亜鉛コ 25 ーテング法を提供する。すなわち、本発明に従う ところの鉄を核とし、鉄亜鉛合金層を介して亜鉛 の殷を有するプラスト用材料を、鉄または鉄合金 の表面に投射すると、この鉄または鉄合金の表面 に密着性のすぐれた亜鉛コーテングが施されるの である。これは、比重の高い鉄を核に有し、硬度 の高い鉄亜鉛合金層を中間に有する亜鉛被着粒子 を使用するから得られるものと考えられる。事実、 亜鉛または亜鉛合金の粒子をプラストしても、ま た鉄粒子と亜鉛粒子を混合してプラストしても、 本発明によるプラスト材料の如き、密着性のある 亜鉛コーテングは得られない。本発明の粒子は、 比重の大きな鉄の核を有しているので、プラスト したときに大きな投射エネルギーを保有したまま 被投射面に衝突し、脆性のある鉄亜鉛合金層の部 分で微細に剪断した殼部分の亜鉛側の微粒子が物 理的に被投射面の鉄材料表面に圧着される結果、 その投射面に均一な亜鉛コーテングが施されるも のと考えられる。さらに有利な現象として、この 投射によつて殷の1部が欠損した粒子(使用済粒

## BEST AVAILABLE COPY

6

子)に、新しい粒子(つまり本発明の複層粒子)・ を混合して投射すると、 殼の 1 部が欠損した粒子 もとの投射処理によつてその殼が復元される現象 が生ずる。つまり、被投射面はもとより、その投 射粒子側も同じ衝突エネルギーを受ける結果、鉄 の核が露出するような場合であつても亜鉛または 鉄亜鉛の合金の被膜が形成される。したがつて、 本発明による亜鉛コーテングを鉄系材料表面にプ ラストによつて施す場合、コーテングに消費され る亜鉛量は、回収した使用済粒子に新しい複層粒 10 子を混合することによつて補充でき、常に新しい 複層粒子を使用する場合に比して非常に経済的と なる。なお、この処理に使用するプラスト機械は 従来周知のものを使用することができる。

鉛コーテング層は、鉄表面の腐食を完全に防止す る。すなわち、よく知られたように、亜鉛または 鉄亜鉛合金は鉄に対して陰極保護作用を供するか ら鉄の腐食を防止する。例えば、後記実施例のよ **りに、塩水試験において、本発明のプラスト処理** は従来のプラスト処理に比して80倍の耐発錆寿

本発明によるプラストによる亜鉛コーテングは、 従来の溶融亜鉛めつき法や電気めつき法では奏し 処理等の大規模設備は不要であり、コーテング層 の厚さ調整も任意であり、特に固定した面に対し てもコーテングが可能で、コーテングを施す面が 部分的に選択された箇所であつても容易に亜鉛コ - テング層を形成できる。このため、各種の産業 30 用機械、例えば輸送機械(船舶、車輌、その他農 業機械)やその部品などの錆落しなどに本発明を 適用すると、錆落しはもとより、錆を発生させな い表面に変質させることができる。

さらに、本発明のプラスト用材料は、被塗装面 の下地処理として非常に有益な使用の仕方ができ る。金属系または非金属系の物質の表面に塗装を 施す場合、その表面の清浄化や錆落しを必要とさ れる場合が多いが、これを従来のプラスト材で行 なりと、その粒子またはその破砕粉が物質表面に 残存したまま塗装が施され、との残存粒子の存在 により腐食の誘発や塗装のふくれ等が発生する場 合がある。また、とのプラストによる表面滑浄や 錆落しを実施してから塗装までの時間が比較的長

期にわたる場合には、従来のプラスト材によると、 プラストされた表面が非常に活性となるので、発 錆その他化学的変質を起すことが多い。ところが、 本発明によるプラスト材料によつて、この塗装下 地処理を施すと、このような照題は実質上回避さ れる。これは、既述のように、本発明材自体が発 錆しない性質を有すること並びにプラストされた 表面に緻密な亜鉛または鉄亜鉛合金層からなる保 護被膜が形成されることによると考えられる。し たがつて本発明はまた、鉄または鉄合金を核とし、 この核の周囲に鉄亜鉛合金層を介して亜鉛または 亜鉛合金を被着してなる独立した複層粒子の集合 体からなる材料を、塗装に供される金属系または 非金属系の物質の塗装前の表面に投射することか とのようにして鉄系材料の表面に形成された亜 15 らなる被塗装面の有利な下地処理法を提供する。

また、本発明のプラスト用材料は、建材やこれ に類する軟質材料の模様出しその他の表面加工処 理に使用すると、その表面美麗さをほぼ永久に維 持させることができる。模様出しその他の表面加 工処理に対して、従来プラスト処理が適用される 場合があるが、従来のプラスト材ではこの軟質な 加工面にその微粒子が残存したり、くい込んだり することが避けられなかつた。このため、この残 存粒子の腐食や変色により表面性状に変化をきた 得ない効果を発揮する。例えば、加熱処理や電気 25 し、経年変化により製品価値を低下させることが あつた。本発明のプラスト材料を使用すると、こ の残存粒子の腐食や変色の問題を回避することが できる。また、本発明のプラスト材料は核が比重 の大きな鉄または鉄合金であるから、投射によつ て加工面に大きな投射エネルギーを付与できるの で研掃または研削能力にも優れ、模様出しやつや 出し、または表面研削も可能で、所望の表面加工 が好適に行ない得る。この場合、処理目的に合わ せて核の鉄含有量を調整すると一層効果的である。 例えば、大きな衝撃力を必要とする表面加工に対 35 しては鉄核の比率の大なる粒子群を使用し、つや 出し等の比較的小さな衝撃力の場合は殷(亜鉛ま たは鉄亜鉛合金)の比率の大なる粒子群を使用す る。

> 以上のように、本発明による鉄と亜鉛の復層粒 子からなるプラスト用材料は、従来のショット材 やグリット材が有しない独特の使用分野を有する ものであり(もちろん、従来のショット材やクリ ット材と同様の使用の仕方をして同様の作用効果

とである。

も示す)、物質の表面処理に対して新しい処法を 提供する。そして、既述の処法のほかにも様々な 応用例が挙げられる。その数例を挙げると、耕り ん刃は工場生産されてから実際の耕りん作業に供 されるまでに組立や販売経路により所要の期間が 経過するが、たの間に発錆して製品価値を低下す るので、仮塗装などの処理が施されていたのであ るが、この形状が複雑な耕りん刃に対する仮途装 に変えて、本発明によるプラスト材でその表面を プラストすれば、上記期間内は十分に発錆を防止 できる。また、自動車のアルミホイールの如きア ルミ製品に対して本発明によるプラスト材を投射 する場合には、アルミカツトワイヤー等の従来の 研掃材を混合して使用すると、アルミ色を維持し た研掃ができる。との場合、アルミカツトワイヤ ー単独の場合に比して研掃能力は数倍ないし数 10倍も向上させることができる。さらに、船や 建物などの大型建造物に対して必要個所のみをブ ラストすることからカメラ容器や精密部品に対す る小物品のプラストまで、極めて様々な物品に対 する成品価値の向上処理に本発明材料は効果を発 揮する。とのような効果が発揮されるのは靱性が強 く比重が高い核と、靱性が弱く比重が低い殼とか らなる粒子であること、また脆性にもろく硬度の 高い鉄亜鉛合金層を有すること、無縁ではなく、 また被加工面に亜鉛コーテングが施されかつプラ スト粒子自体が発錆しないという特質をもつこと

以下さらに、本発明のプラスト用材料の製造法 を述べることにより、この材料の特徴(物理・化 学的な諸性質や構造)を一層明らかにする。

と無縁ではない。

本発明のブラスト用材料は、代表的には溶融亜鉛中に鉄粉を投入する方法(溶融亜鉛法と呼ぶ)、または亜鉛粉と鉄粉の混合体を加熱処理する方法(浸透亜鉛法と呼ぶ)によつて製造することができる。

容融亜鉛法は、金属亜鉛の溶融体、または金属 亜鉛に合金成分としてアルミニウム(約3~5%)、 銅(約0.2~1%)を添加した溶融体と、所定粒 度の鉄粒子(固体)とを所要の重量比で混合し、 反応温度400~500℃、反応時間2~10分、 で反応させ、得られた反応生成物を冷却したのち、 この反応生成物を機械的に粉砕する方法である。 この溶融亜鉛法の特徴的な事象として、金属亜鉛 または亜鉛合金の溶融体と鉄粉を反応させ、これを冷却した反応生成物は、固体鉄粒子の表面に他の部分よりも脆性の高い鉄亜鉛合金層が形成されることによると考えられるがこの反応生成物を粗 粉砕してから衝撃式粉砕機にかけると、鉄を核として、この核の周囲には亜鉛および/または鉄亜鉛合金層が被着した互いに独立した粒子となるこ

この溶融亜鉛法により本発明材料を製造する場合に、使用鉄粉の粒度、亜鉛に対する重量比、反応温度、反応時間、並びに冷却後の粉砕の程度、等を適正にコントロールする必要がある。本発明材料をブラスト材として適用する場合の使用状態や使用目的並びに被ブラスト面の性質にもよるが、25 その製造条件における使用鉄粉の粒度は10メッシュ篩を通過する粒度、亜鉛または亜鉛合金の粉体に対する鉄粉の投入量は、重量比で10~90%、反応温度は400~500℃、反応時間は2~10分程度であるのがよい。また反応生成物の20 粉砕の程度は、この粉砕によつて、殻部分の量に対して30%以下となるような程度とするのがよい。

反応温度と鉄粒子の周囲に形成される合金層の 25 厚さには第2図に示すよりな関係があり、この合 金層は約490℃までは放物線的に成長し、490 ~520℃でピークに達してから520~550 ℃間を直線的に減少し、約60℃でほぼその成長 が一定となる。とのような温度による合金層の生 30 長の変化は、520℃以上となると(8<sub>1</sub>+1) 相が 81 相と溶融相に相変態することによると理 解される。本発明材は鉄粒子の周囲に鉄亜鉛合金 相および亜鉛からなる殼を形成させるものであり、 この 設の 形成に 5 0 0 ℃以下の 温度が 好適である 35 ことは第2図から理解される。一方、400℃よ り低い反応温度では合金層の成長が十分ではなく、 既述の如き諸特性をもつたプラスト用材料とする ことが望めない。この溶融亜鉛法によつて製造し た粒子の般の構造は、反応条件によつても変化す 40 るが、一般に、鉄核の側より $\alpha$ 相、 $\Gamma$ 相、 $\delta$ ,相、 く相、またはη相よりなる。α相は、公知の如く、 鉄と亜鉛の固溶体であり、 $\Gamma$ 相、  $\delta_1$  相および $\epsilon$ 相は、それぞれ理論的には、FesZnzi(または Fe3Zn10の「1相)、FeZn7およびFeZn13



特公 昭59-9312

10

の化学式を有する金属間化合物であり、ヵ相は・ Zn の金属相である。このようなことから、本発 明材において鉄亜鉛合金相とは、これら固溶体お よび金属間化合物のいづれかを包含し、具体的に  $d\alpha$ 相、 $\Gamma$ 相、 $\delta$  相またはく相のいづれかを包 5含することを意味する。金属間化合物の層はヵ相 つまり金属亜鉛よりも硬度が高く( &, 相のHr ⇒250~350, (, のコンパクト相ではHr =350~-500, <相の $H_r=150~200$ である ) との硬さの違いが本発明材の溶融亜鉛法 による製造性の面と本発明材のプラスト用途の面 で種々の利益をもたらす要因となることは既述の とおりである。

素)還元法、ガス還元法、アトマイズ法または機 械的粉砕法などの公知の鉄粉製造法によつて得ら れた粒子を使用することができる。そのさい、そ の鉄粒子の製造履歴にあわせて、冷間加工や熱処 変しておくとよい。すなわち、鉄粒子の形状を比 較的円形に近いものとし、また冷間加工によつて 表面硬化層を形成させたり、熱処理によつて靱性 を付与し、耐摩耗性および耐衝撃性の優れた鉄粒 子とするのがよい。さらには、合金化によつて、 **靱性を一層向上させた粒子を使用するのもよい。** この使用鉄粒子の耐摩耗性、耐衝撃性または靭性 の付与によつて、溶融亜鉛と反応した反応生成物 の破砕時において、複層粒子の粉化、つまり複層 状態がくづれた粒子の生成を防止することができ 30 実施例 1 ると共に、この復層粒子のプラスト時においても、 高いプラストエネルギーのもとでも鉄核が破壊す るのを防止することができる。このプラスト時に おける鉄核の破壊については、その破壊の原因と 発生したとしても、このクラックに亜鉛が拡散し て完全な粒子を形成することがその原因であると 考えられるが、実際面では鉄核の破壊という現象 はほとんど生じないことを確認した。また、使用 に衝撃値が低いので、プラスト用材の使用の仕方 によつてはこの亜鉛殻の衝撃値を高めたい場合に、 この製造時の亜鉛浴に3~5%のアルミニウムや 0.5~1.0%の銅を添加してその形成される般の

衝撃値を高めておくとよい。例えば非鉄金属に対 する研掃やつや出し処理に本発明のプラスト用材 料を適用する場合にはこの亜鉛合金の殼を有する 材料を用いるのがよい場合がある。

次に本発明のプラスト用材料の浸透亜鉛法によ る製造法について述べる。との方法は鉄または鉄 合金の粒子(固体)と亜鉛蒸気を反応させる方法 である。具体的には、所定の粒径の鉄または鉄合 金の粒子群と亜鉛粉末とを混合し、あるいはさら 程度であるのに対し、 Zn 相の Hv ÷ 3 0 ~ 60 程 10 にハロゲン化アンモンもしくは塩化物を 0.5 ~ 3 %程度追添し、この混合物を鉄製もしくは炭化硅 素製の円筒状容器に充填して密閉し、400~ 700℃の温度で3~20分間の加熱処理によつ て亜鉛を拡散浸透せしめ、鉄粒子の周囲に鉄亜鉛 この溶融亜鉛法で使用する鉄粒子は、固体(炭 15 合金相および亜鉛の般を形成させる。このバッチ 法に代えて、前記の混合物をスクリユー式または プシミア式の外熱型の密閉炉に連続的に供給し、 400~700℃の温度で3~20分間反応させ ても同様の生成物を得ることができる。生成物は、 理をこの鉄粒子に施し、その形状修正や性質を改 20 いづれも、簡単な解粒摩鉱処理により、鉄核と鉄 亜鉛合金および亜鉛の殼とからなる独立した複層 粒子群となる。との浸透亜鉛法に使用する鉄粒子 について、また生成した複層粒子の性質や構造等 については、溶融亜鉛法について述べたのと実質 25 上同様であり、既に述べた如き各種の使用の仕方 によつて独特の効果を発揮するプラスト用材料と たる。

> 以下に本発明材料の代表的な製造法の実施例を 述べ、得られた成品の特性試験結果を示す。

#### (容融亜鉛法)

+16メツシユ約50%を有する鉄粒子を衝撃 式粉砕で粉砕または摩砕したあと、鉄粒子中の粗 大クラックを除去して、16メッシュ以下とした なるクラックが発生していても、または投射時に 35 鉄粒子を、炭化硅素からなる円筒状の容器に充填 し、トンネルキルン炉を用いて、温度920℃、 滞留時間 6 時間、で焼鈍したあと、さらに衝撃粉 砕機で解粒摩鉱して16~32メッシュ、32~ 48 メツシュ、48~60 メツシュ、60~80 する亜鉛については、金属亜鉛は比較的脆く、特 40 メツシュ、80~150 150メツシュの各メ ッシュの粒度に篩別し鉄粒子の原料とした。

> 次に、鋳鉄製の容器で亜鉛合金(組成、アルミ 4%、銅0.5%、残亜鉛)を溶融して浴の温度を 620℃±5℃に保持し、との溶融亜鉛と前記の

12

鉄粒子を表1に示す条件で混合反応させ、しかる 後大気中に放出して冷却し、得られた生成物をハ ンマーミルで粗粉砕、次いで高速衝撃式粉砕機パ※ \*ルペライザーで粉砕摩鉱して後篩別した。得られた粒子の特性を表 2 に示した。

表 1

粒 度	鉄物	亜鉛(%)	反応温度(0	反応時間(分)
16~32	6 2 ± 1	38±1	4 8 5 ± 5	4 ~ 7
3 2 ~ 4 8	6 1 ± 1	3 9 ±1	4 8 5 ± 5	4 ~ 7
48~60	57±1	4 3 ±1	485±5	4~5
60~80	55±1	4 5 ±1	485±5	4~5

表

粒 度	研掃材中の Fe 量	研掃材中のZn量	見掛密度(g/cm²)	硬さ (Hv)
16~32	7 5 ~ 8 0	20~25	3.8 ~ 4.2	400~450
3 2 ~ 4 8	7 4 ~ 7 8	. 22~26	3.6~4.0	350~400
48~60	7 2 ~ 7 5	25~28	3.5 ~ 3.9	300~350
60~80	70~73	27~30	3. 2 ~ 3. 6	300~350

次に表2の粒子についてその特性試験を行つた。

#### (a) 塩水噴霧試験

表 2 の各粒度別に、 5 %の塩水による塩水噴霧 25 による発錆試験を行つたが 7 ケ月経過した現在ま た発錆はみられない。

#### (b) 摩耗試験

表 2 の試料の 5 5 1 6 ~ 3 2 メッシュのものを 1 kg 秤量して回転速度 8 0 0 0 r・p・mの高速衝撃粉砕機による摩耗試験を実施した。またその発 錯試験を行つた。その結果を表 3 に示した。

表 3

粉砕 回数	粉化率 %	5 多塩水による発錆試験
1 0	1 5	なし
3 0	1 0	なし
5 0	5	なし
7 0	6	なし
100	6	な し
200	8	4~6 %が発錆(2 4 hr 後)

なお、表2の試料のうち32~60,60~80,80~150メッシュのものについては、16~30メッシュのものに比較し質量も減少する結果、その投射エネルギーも減少するため摩耗量は16~32メッシュのものよりも一層少ない。

### (c) 鋼板を研掃した後の塩水噴霧試験

鋼板に表2の粒子を投射して研掃した加工物を、5%塩水による塩水噴霧試験を行つた。その結果 従来の研掃材を投射して研掃した加工物が2時間 で発錆したのに比較し160時間発錆がみられな かつた。

35 以上の試験結果から本発明法による鉄を篏とし、その鉄核の周囲に亜鉛または亜鉛合金相の殻を有するショットプラスト用研掃材は、研掃材としての耐摩耗性、耐衝撃性を有し、特に不動態成膜を形成しがたい鉄系の研掃に最適である。すなわち、40 研掃材を投射して研掃する過程において凝着磨耗的作用によつて、被研掃材の表面に物理的コーテングによつて均一な亜鉛または亜鉛合金層が形成される。この亜鉛または亜鉛合金は鉄に対して陰極保護作をして被研掃材の防錆効果を発揮する作

14

## BEST AVAILABLE COPY

用を供する。

表2の粒子の粗織を写真1に示した。中心部は C; 0.4~0.6%のパーライト組織を示し、との 核と金属間化合物相の境界で核側にα相、そのα 相から外殼に向つて $\Gamma$ 相、 $\delta$ ,相、 $\zeta$ 相、 $\eta$ 相と なつている。く相は機械的粉砕により摩砕されそ の層は薄く従つて 81 相とヵ相のごとくなつてい る。またこの合金相の判別にあたつては、その組 織と硬さを測定して評価した。金属間化合物の成 長は鉄と反応温度、時間および鉄に対する亜鉛の 量によつて異つてくる。特に合金相としてく相は 脆いため比較靱性を有するδ,相中でも compact な 8,相とすることによつて研掃材としての耐 摩耗を有する合金殼を得ることができる。この金 属間化合物相とするための条件が表1に示したも のである。また表2の粒子のEPMAによるZn-Ka<sub>1</sub>の線分析およびZn分布状態について写真 2, 3に示した。

実施例 2

#### ※ ( 浸透亜鉛法 )

実施例1に使用したと同じ鉄粒体を表4に示し た条件で混合し、亜鉛の酸化皮膜の除去を目的と し0.6%の塩化アンモンをさらに混合し、この混 合体を鉄製の円筒状の管に充填して密閉し、反応 温度が550℃になるようにあらかじめ炉の温度 を650℃に保持したところに入炉し、急加熱し て鉄に亜鉛を浸透拡散せしめ、550℃で5分間 保持した後、出炉し、大気中で冷却し管より取出 し解粒して複層粒子を得た。この浸透亜鉛法の特 徴は亜鉛の融点以上となつても亜鉛粉末は酸化皮 膜のため凝集せず、また液状とならなくとも浸透 層の成長速度に不連続性は極められない点にあり、 原料鉄粒体に均一な金属間化合物の殼を形成でき、 且つ粒体相互の焼結も実質上ない点である。との ため原料鉄に殻の厚さ(合金成長層)の増加した 相似形の鉄を核とし、鉄核の周囲に金属間化合物 の殼が形成された複層粒子が得られる。したがつ て溶融亜鉛法のごとき粉砕を必要としない。

表 4

粒 度	鉄粒子(70)	亜鉛末	反応温度(C)	時間(分)
16-32	70±2	3 0 ± 2	5 5 0	5~10
3 2 - 4 8	70±2	30±2	5 5 0	5~10
48-60	6 5 ± 2	3 5 ± 2	5 5 0	5~10.
60-80	6 0 ± 2	40±2	5 5 0	5~10

得られた複層粒子の組織は、「「相、 8」相、 6 相よりなり、 7 相はほとんど見られず、色はほの かな白色系となつているところが溶融亜鉛法と若 干異なるところで内部の組織は同じである。 この 方法で得られた研掃材は 6 相が溶融法に比較し厚 35 い層を形成するため研掃材としてこのままの状態 で使用した場合、初期摩耗率が大きくなる。 この ためあらかじめ、摩砕して、 6 相を除去した後研 掃材として供給するのがよい。

#### 実施例 3

前記実施例1の溶融亜鉛法に従つて、Fe :約70重量%、Fe-Zn合金層:約30重量%(との合金層中のZn 量は約25%)の、鉄核の周囲に鉄亜鉛合金層を介して鉄亜鉛合金を被着した複

層粒子の集合体からなるプラスト材料を作り、これをSS41の鉄板の表面にタンプラー型プラスト機を用いて、投射スピード55m/sec、投射量100kg/min、投射時間15分の研掃条件で研掃した。

また、比較のために、32~60メッシュのスチール・グリットの表面に各種のバインダーを用いて150メッシュ以下の純亜鉛末を被着させたプラスト材料を作つた。製造にさいしては、3240~60メッシュ以下の純亜鉛末30重量部を、シリコングリース、軽油、エピコート、またはバラフインのバインダー約3重量部の存在下で提拌して、スチール・グリットの表面に純亜鉛末を被

着させたプラスト材料を作つた。これらの結合剤 使用のプラスト材料を上記と同じ研掃条件でSS 41鉄板表面を研掃した。

いずれの場合も鉄板表面に亜鉛被膜が形成された。これらの亜鉛被覆鉄板の耐銹性を調べるため 5 に以下の発錆テストを実施した。

試料を5%食塩水に8時間浸漬し大気中に16時間放置する処理を1サイクルとして、このサイクルを発錆するまで繰り返した。発錆は判定は、試料表面の発錆面積が0.10%になつた点を発錆10点とし、この発錆点に達するまでのサイクル数で耐銹性を評価した。その結果を表5にしめした。

表 5

研掃材の種類	発錆サイクル数
本発明材(鉄亜鉛合金層)	9
シリコングリース使用比較材	1.5
軽油使用比較材	. 1
エピコート使用比較材	2. 5
パラフイン使用比較材	1. 5

表 5 の結果から、本発明の研掃材は、結合剤を 25 用いて作つた亜鉛被覆研掃材に比べて、これをプラストしたときに極めて耐銹性の優れた研掃表面を形成できることがわかる。

#### 実施例 4

鉄粉を成形加圧力4 T / cm² で加圧成形した密 30 度が 6.55 g / cm² の成形体を 1 1 2 0 ℃×3 0 分間 R X ガス中で焼結した鉄系焼結品に対して、実施例 3 で使用したのと同じ本発明の研掃材を、タンプラー型プラスト機を用いて、投射量 1 0 0

kg/分:投射速度: 5 2 m/sec の研掃条件で研 掃処理した。

また、比較例として、32~60メッシュのスチール・グリット200㎏に150メッシュ以下の亜鉛末を機械的に混合した研掃材を同じ焼結品に対して同じ研掃条件で研掃処理した。

研掃処理された焼結品表面を電子顕微鏡および EPMAで表面封孔状態および亜鉛の圧着状態を 調べた。その結果、本発明材の処理では焼結品の 封孔処理が完全に行われかつ圧着状態も均一であ つた。これに対し、比較材の処理では封孔が不完 全で亜鉛の被着状態も粗で不均一であつた。

さらに、研掃処理された焼結品を実施例3と同じ発錆テストに供したところ、本発明材の処理品15 は発錆点が7サイクルであつた。これに対し、比較材の処理品は発錆点が0.2サイクルであつた。

また、温度60℃、湿度90%の恒温恒湿条件下に8時間、温度20℃、湿度60%の恒温恒湿条件下に16時間保持する処理を1サイクルとして実施例3の試験とおなじ発錆点を調べた。その結果、本発明材の処理品は発錆点が9サイクルであであつたのに対し、比較材の処理品の発錆点は2サイクルであつた。

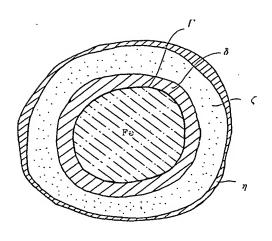
また、海岸より500mの大気中において、地上より、30cm、60cm、90cmのところに大気暴露下に放置したところ、本発明材によるいずれの個所の処理品も3ヶ月経過した後において発錆点に達していないのに対し、比較材の処理品はいずれも8日目で発錆点に達した。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明に従うプラスト用材料の代表的な構造を示す拡大断面図、第2図は反応温度と合金層の生長の関係を示すグラフである。

# BEST AVAILABLE COPY

第1図



第2図

